

УДК 551.510.4

ИЗМЕНЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ И ВЕРТИКАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ NO₂ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ 30-ЛЕТНИХ ИЗМЕРЕНИЙ НА ЗВЕНИГОРОДСКОЙ НАУЧНОЙ СТАНЦИИ ИФА ИМ. А.М. ОБУХОВА РАН

© 2021 г. А. Н. Груздев^а, *, А. С. Елохов^а

^аИнститут физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН, Пыжжевский пер., 3, Москва, 119017 Россия

*E-mail: a.n.gruzdev@mail.ru

Поступила в редакцию 10.06.2020 г.

После доработки 15.07.2020 г.

Принята к публикации 14.10.2020 г.

Представлены результаты анализа вариаций и линейных трендов общего содержания и вертикального распределения NO₂ по данным 30-летних спектрометрических измерений на Звенигородской научной станции ИФА им. А.М. Обухова РАН в западном Подмосковье. В частности, получены сезонно-зависимые оценки трендов NO₂, связи содержания NO₂ с квазидвухлетней цикличностью, Североатлантическим колебанием, Эль-Ниньо-Южным колебанием, 11-летним циклом солнечной активности.

Ключевые слова: NO₂, спектрометрические измерения, изменчивость, тренд, вариации

DOI: 10.31857/S0002351521010089

1. ВВЕДЕНИЕ

Двуокись азота NO₂, вместе с другими окислами азота, играет важную роль в стратосферной и тропосферной химии. В стратосфере азотный цикл вносит основной вклад в каталитическое разрушение озона [1, 2]. В загрязненной тропосфере, содержащей перекисные радикалы, NO₂ может приводить к фотохимическому образованию озона [3, 4]. Кроме того, в урбанизированных районах NO₂ является одним из предшественников азотной кислоты, которая растворима в воде и может входить в состав осадков и атмосферного аэрозоля. Азотные соединения также активно участвуют в гетерогенных химических процессах на поверхности аэрозольных частиц в стратосфере и тропосфере [3, 4]. Они, в частности, входят в состав стратосферных полярных облаков, играющих ключевую роль в фотохимическом механизме озонных “дыр” в полярных областях. Наряду с большим значением для химии атмосферы, NO₂ является чувствительным индикатором крупномасштабных динамических процессов в атмосфере [5].

Благодаря наличию хорошо структурированных полос поглощения в видимой области спектра, содержание NO₂ можно измерять дистанционными методами по прямому или рассеянному солнечному излучению. Первые измерения общего содержания (ОС) NO₂ были выполнены в

1970-х гг. в Канаде, США и СССР [6–8]. В настоящее время спектрометрические измерения ОС NO₂ выполняются на нескольких десятках станций в северном и южном полушариях. Часть станций, в том числе Звенигородская научная станция Института физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН (ЗНС), включена в международную Сеть по обнаружению изменений состава атмосферы (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change – NDACC).

В 1981 г. были начаты измерения ОС NO₂ по прямому солнечному излучению на Кисловодской высокогорной научной станции ИФА им. А.М. Обухова РАН, выполнявшиеся на протяжении 28 лет [9]. В 1990 г. нами начаты измерения по рассеянному из зенита солнечному излучению на ЗНС, продолжающиеся по сей день [10]. Наряду с ОС мы определяем вертикальный профиль NO₂. ЗНС – единственная в мире станция с зондированием вертикального распределения NO₂ в стратосфере.

В настоящей статье будут, в частности, представлены оценки линейных трендов и изменений содержания NO₂ в связи с 11-летним циклом солнечной активности, квазидвухлетней цикличностью (КДЦ) в экваториальной стратосфере, Эль-Ниньо-Южным колебанием (ЭНЮК), Североатлантическим колебанием (САК), влиянием вулканического аэрозоля. Поэтому приведем краткий

обзор важных работ, касающихся этих вопросов. Прежде всего, укажем на пионерскую в этом плане работу [11], где впервые оценены линейный тренд и эффекты солнечного цикла, КДЦ и ЭНЮК в ОС NO_2 по результатам измерений на среднеширотной станции Лаудер в Новой Зеландии. До этого было обнаружено (впервые) влияние КДЦ на стратосферное содержание NO_2 в тропической области на основе коротких рядов спутниковых измерений (SAGE II) [12]. Широтное распределение квазидвухлетних вариаций ОС NO_2 от Арктики до Антарктиды (исключая экваториальную область), по данным измерений на станциях NDACC, было впервые представлено в [13]. Подробный обзор эффектов КДЦ в NO_2 приведен в [14].

Эффект ЭНЮК в ОС NO_2 , помимо [11], рассматривался позднее в [15] и [9], а с учетом его сезонной зависимости – в [16]. Влияние САК на ОС NO_2 было впервые оценено, по-видимому, в [16].

Авторы [11] не выявили заметных изменений ОС NO_2 над Новой Зеландией в связи с 11-летним солнечным циклом. Анализ спутниковых измерений (прибор HALOE) концентрации NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) в [17] обнаружил влияние изменений уровня солнечной активности на содержание NO_x в средней и верхней стратосфере над экватором и в полярных широтах. Там же выявлена связь концентрации NO_x в среднеширотной верхней стратосфере северного полушария с геомагнитной активностью. В [18, 19] представлены широтно-зависимые оценки изменений ОС NO_2 в течение солнечного цикла, а в [19] к тому же указано на возможность влияния геомагнитной активности на ОС NO_2 в полярных областях. Влияние солнечного цикла на содержание NO_2 в верхней стратосфере средних широт северного полушария выявлено по коротким рядам спутниковых измерений (прибор GOMOS) в [20].

Данные о значительном влиянии вулканического аэрозоля на ОС NO_2 в разных регионах появились вскоре после извержения вулкана Пинатубо в июне 1991 г. [21–24]. Максимальный эффект уменьшения концентрации NO_2 был нами выявлен в слое вулканического аэрозоля [24, 25]. В [18] представлены широтно-зависимые оценки уменьшения ОС NO_2 в средних и высоких широтах северного и южного полушарий после извержения вулкана Пинатубо. В [11], наряду с оценкой для вулкана Пинатубо, оценено уменьшение ОС NO_2 после извержения в 1982 г. вулкана Эль-Чичон. Более подробный обзор литературы о воздействии вулканического аэрозоля на NO_2 можно найти в [26].

Хронологически первые оценки линейного тренда стратосферного содержания NO_2 получены в [27] по результатам менее чем восьмилетних

измерений со спутника (HALOE). К настоящему времени имеются оценки трендов ОС NO_2 для различных регионов [9, 11, 15, 18, 19, 28, 29]. Они различаются по величине и по знаку.

Полученный нами 30-летний ряд измерений на ЗНС дает возможность выполнить всесторонний анализ изменений содержания NO_2 . Это составляет цель настоящей работы.

2. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЙ И ДАННЫХ

Подробное описание метода измерений ОС и вертикального распределения NO_2 на ЗНС приведено в [10, 30, 31]. Измерения выполняются по рассеянному из зенита солнечному излучению в спектральном диапазоне 435–450 нм во время утренних и вечерних сумерек в диапазоне зенитных углов Солнца 84° – 96° с помощью автоматизированного монохроматора МДР-23. По измеряемому т.н. наклонному содержанию NO_2 путем решения обратной задачи восстанавливается вертикальное распределение NO_2 , а по нему путем интегрирования определяется ОС NO_2 . При восстановлении профилей NO_2 учитываются фотохимические превращения между окислами азота при восходе и заходе солнца. Для этого используется одномерная фотохимическая модель атмосферы с сезонно зависимыми параметрами, задаваемыми по результатам измерений или эмпирическим моделям.

Ошибки восстановления содержания NO_2 имеют различную природу и подробно освещены в [30]. Суммарная случайная ошибка ОС NO_2 находится в пределах $(0.3\text{--}0.6) \times 10^{15}$ молекул $\times \text{см}^{-2}$, что может составлять до 50% зимой и менее 10% летом. Валидация метода измерений наклонного и ОС NO_2 проводилась в рамках международных сравнений приборов и методов, проводимых под эгидой NDACC. Звенигородский прибор (и применяемый метод определения содержания NO_2) аттестован на основании отменных показателей как сетевой прибор NDACC.

Сопоставление наших профилей NO_2 с профилями измеренными со спутников (эксперименты SAGE II и CRISTA-2), показало достаточно хорошее их соответствие [10, 24, 25]. ЗНС была включена в программу Европейского космического агентства по валидации спутниковых измерений содержания NO_2 с помощью прибора OMI [32]. Отметим эволюцию соответствия данных OMI результатам наземных измерений по мере совершенствования метода обработки спутниковых данных [30, 32, 33].

3. МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В работе применены спектральный, спектрально-временной (скользящий спектральный) и множественный регрессионный анализы. Спектры рассчитывались с помощью метода максимальной энтропии [34].

Регрессионный анализ применялся к среднемесячным значениям содержания NO₂. Использована модель множественной линейной регрессии. В ней в качестве предикторов (независимых переменных) использованы следующие данные: оптическая толщина стратосферного аэрозоля (<http://data.giss.nasa.gov/modelforce/strataer/>) — для учета воздействия на NO₂ продуктов извержения вулкана Пинатубо, поток радиоизлучения Солнца F10.7 (<https://www.ngdc.noaa.gov/stp/space-weather/> и <https://www.spaceweather.gc.ca/solar-flux/sx-en.php>) — в качестве индекса солнечной активности, зональная скорость экваториального стратосферного ветра на изобарической поверхности 40 гПа — для учета эффекта КДЦ в NO₂, индекс Ниньо-3.4, характеризующий среднюю температуру поверхности воды в экваториальном поясе 170° W–120° W Тихого океана (<http://data.giss.nasa.gov/modelforce/strataer/>) — для учета влияния на NO₂ крупномасштабных процессов, связанных с ЭНЮК, индекс САК (<https://crudata.uea.ac.uk/cru/data/nao/>).

Отклик содержания атмосферных примесей на воздействие экваториальной КДЦ, 11-летнего цикла солнечной активности и ЭНЮК может запаздывать относительно самого воздействия [13, 14, 16, 35]. Поэтому в регрессионную модель включены не по одному, а по два индекса КДЦ, Ниньо-3.4 и F10.7. Один из индексов в каждой паре получен смещением истинного индекса вперед по времени на величину, при которой отсутствует корреляция между смещенным и истинным индексами, то есть они взаимно ортогональны (независимы). Для периода наблюдений NO₂ смещение составило 6 мес. для КДЦ, 14 мес. для индекса Ниньо-3.4 и 37 мес. для индекса солнечной активности.

Для КДЦ и солнечного цикла характерно наличие основного, доминирующего, колебания. Поэтому по откликам на прямое и ортогональное ему воздействие можно приблизительно оценить величину и фазу (запаздывание) суммарного отклика. Этот прием неприменим к эффекту Ниньо-3.4, так как индекс Ниньо-3.4 не имеет фиксированного периода колебаний. Отметим использование двух ортогональных индексов КДЦ в более ранних работах [16, 36, 37]. Однако определение на их основе задержки отклика на квазициклическое воздействие ранее не делалось.

Все искомые коэффициенты в регрессионной модели представлены в виде разложений в ряд

Фурье по парам синус–косинус, соответствующим годовой и полугодовой гармоникам, с целью учета годового хода NO₂, сезонной зависимости трендов NO₂ и сезонной зависимости воздействия других предикторов на NO₂ (см. также [16, 36, 37]). Таким образом, регрессионная модель включает в качестве независимых переменных свободный член, линейный по времени член (тренд), аэрозольную оптическую толщину, индекс САК, ортогональные пары индексов КДЦ, Ниньо-3.4 и F10.7, а также пары их Фурье-разложений — всего 50 переменных.

Для решения системы уравнений регрессионной модели воспользуемся предложенным в [16, 38] методом, позволяющим учитывать наличие памяти в данных наблюдений в большом диапазоне временных масштабов. В задаче регрессионного анализа она проявляется как автокорреляция остаточного ряда, что ведет к сокращению числа степеней свободы, влияющих на достоверность регрессионных оценок. Метод [16, 38] позволяет произвести коррекцию регрессионных оценок и их доверительных интервалов, используя представление коррелированного остаточного ряда в виде процесса авторегрессии, порядок которого может быть весьма большим. Представленные в настоящей работе результаты, как и в [38], получены при порядке авторегрессионного процесса, равном 90.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед изложением результатов сделаем замечание об использованной в работе терминологии. Под общим содержанием (ОС) мы будем подразумевать интегральное по высоте содержание NO₂ за исключением содержания в приземном слое атмосферы (ПСА), которое во время эпизодов загрязнения может быть значительным и зачастую превышает интегральное содержание в стратосфере [30, 31]. Основной вклад в определенное таким образом ОС вносит содержание NO₂ в стратосфере.

Толщина загрязненного слоя не может быть определена по результатам наших измерений, однако мы будем для определенности предполагать, что загрязнение окислами азота антропогенного происхождения сосредоточено в основном в ПСА.

4.1. Общие характеристики изменчивости NO₂

Общее содержание NO₂ и содержание NO₂ в ПСА по результатам утренних и вечерних измерений приведены на рис. 1. ОС NO₂ испытывает сильные и регулярные суточные и годовые колебания, обусловленные в основном фотохимическими процессами [1, 10, 30]. В 1992–1993 гг. произошло существенное уменьшение ОС NO₂, обусловленное вулканическим аэрозолем после

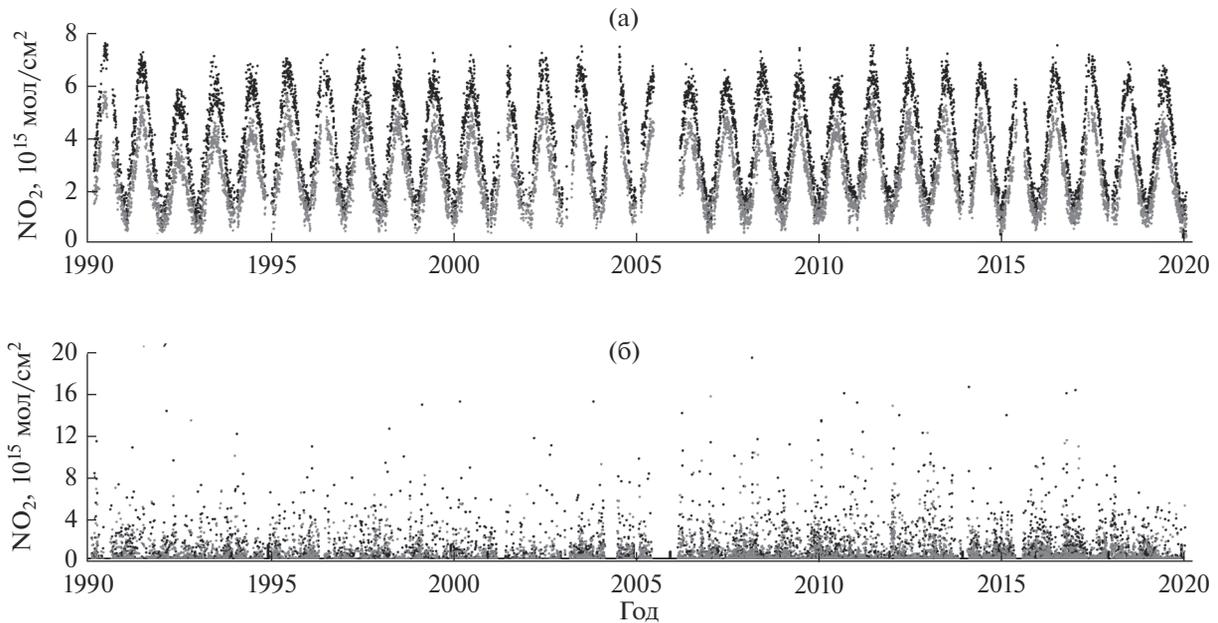


Рис. 1. Общее содержание NO_2 за вычетом содержания в приземном слое (а) и содержание NO_2 в приземном слое атмосферы (б) по результатам утренних (серые точки) и вечерних (черные точки) измерений.

извержения вулкана Пинатубо. Этот эффект подробно освещен в [26] и в цитируемой там литературе.

Летний максимум ОС NO_2 в 5–7 раз превышает зимний минимум. Содержание NO_2 вечером больше, чем утром, и разность зависит от сезона. Разность в абсолютном исчислении максимальна летом, что обусловлено летним годовым максимумом ОС NO_2 . Разность в относительном выражении наиболее велика в период с конца зимы по начало весны и осенью. В эти периоды она может превышать 40% от полусуммы утренних и вечерних значений ОС NO_2 . Сокращение продолжительности дня или ночи способствует уменьшению разности. Отметим, что разность между вечерними и утренними значениями ОС NO_2 составляет лишь небольшую часть суточного хода NO_2 [30].

Содержание NO_2 в ПСА изменяется в больших пределах (рис. 1б). Его малые значения соответствуют фоновым условиям в регионе, а большие значения указывают на загрязнение ПСА окислами азота. Загрязнение связано преимущественно с переносом со стороны Москвы и крупных автомагистралей, расположенных южнее ЗНС. Величина и частота высоких значений содержания NO_2 максимальны зимой и минимальны летом, при этом вечерние значения обычно больше утренних. Последний факт объясняется накоплением окислов азота в ПСА в течение дня за счет работы автотранспорта. Уменьшению частоты и интенсивности загрязнения ПСА на ЗНС в летнее время способствуют меньшее по сравнению с зимой время

жизни окислов азота и более интенсивный турбулентный (конвективный) перенос примесей в более высокие слои атмосферы.

На рис. 2а приведено высотное-временное распределение среднемесячных значений концентрации NO_2 в стратосфере по результатам утренних измерений, а на рис. 2б – распределение разности между вечерними и утренними значениями концентрации. Высотный максимум концентрации NO_2 со значениями $\sim 2 \times 10^9$ молекул $\times \text{см}^{-3}$ расположен в слое 25–30 км. Высотный максимум разности концентраций находится в окрестности высоты 25 км. Годовой ход NO_2 на стратосферных высотах синхронный и отражается в годовом ходе ОС NO_2 на рис. 1.

Суточное и годовое колебания NO_2 отчетливо проявились в спектре мощности флуктуаций на рис. 3, рассчитанном по объединенному ряду утренних и вечерних значений ОС NO_2 . В области больших периодов в спектре присутствуют максимумы в окрестности 2,7, 4 и 8 лет. Хотя они слабо выступают за пределы общего шумового фона, укажем, что первый из периодов примерно соответствует периоду КДЦ, второй соответствует временному масштабу ЭНЮК, а третий присущ спектру индекса САК. Неслучайный характер этих максимумов подкрепляется дальнейшим анализом.

В области внутрисезонных и межсуточных масштабов трудно по данному спектру, который в этой области имеет шумовой характер, выявить регулярные вариации NO_2 . Для детализации изменчивости NO_2 на этих масштабах применим спектрально-

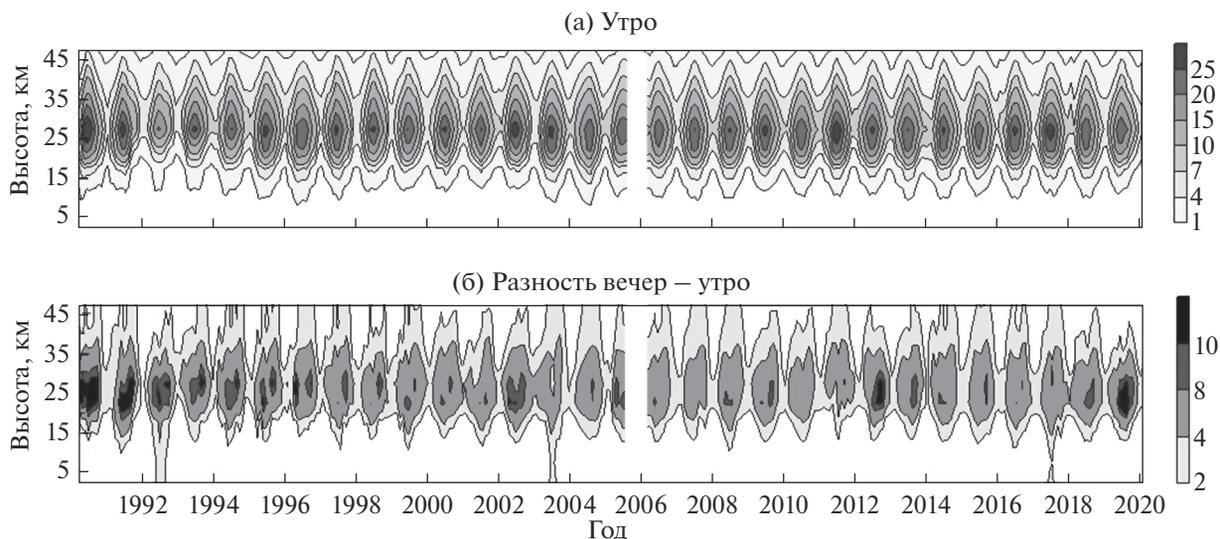


Рис. 2. Высотно-временные разрезы среднемесячных значений концентрации NO₂ по результатам утренних измерений (а) и разности между вечерними и утренними значениями концентрации NO₂. Единицы: 10⁸ молекул см⁻³.

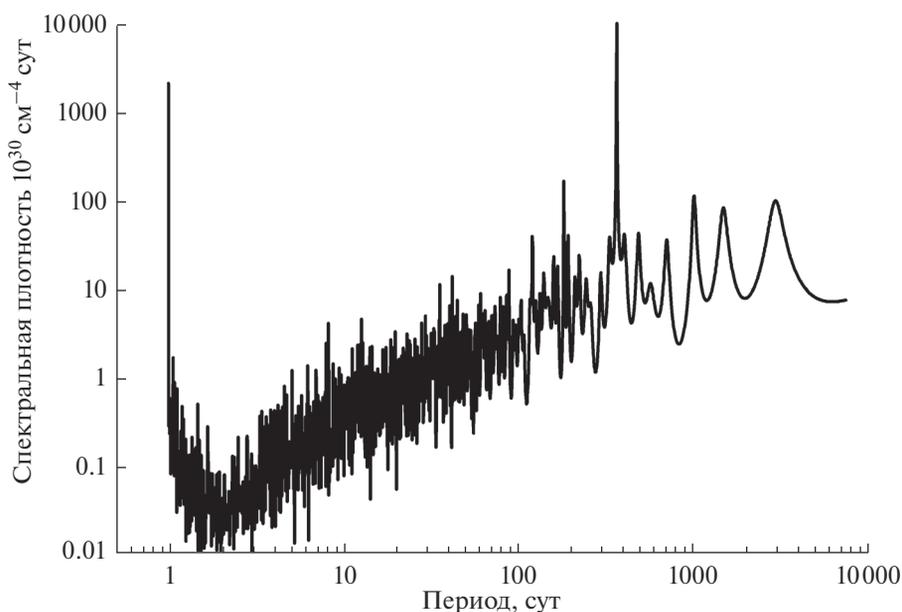


Рис. 3. Спектр мощности флуктуаций общего содержания NO₂.

временной анализ. Полученный спектр утренних значений ОС NO₂, рассчитанный по скользящему 2-летнему интервалу, приведен на рис. 4. Он показывает, что в течение ограниченных интервалов времени ОС NO₂ испытывает вариации определенных масштабов. Например, спектр указывает на наличие довольно устойчивых вариаций NO₂ с периодом около 40 сут в течение 1990-х гг., месячных вариаций в 2004–2012 гг. Наряду с последними присутствуют менее устойчивые вариации с изменяющимся в окрестности 35 сут периодом.

В скользящем спектре выделяются также более короткие фрагменты с вариациями 50-суточного и 70-суточного периодов. Мы отмечаем наличие разномасштабных вариаций NO₂ как наблюдательный факт. Их интерпретация требует специального анализа.

4.2. Межгодовые и многолетние изменения

Для более детального анализа межгодовых и многолетних изменений содержания NO₂, свя-

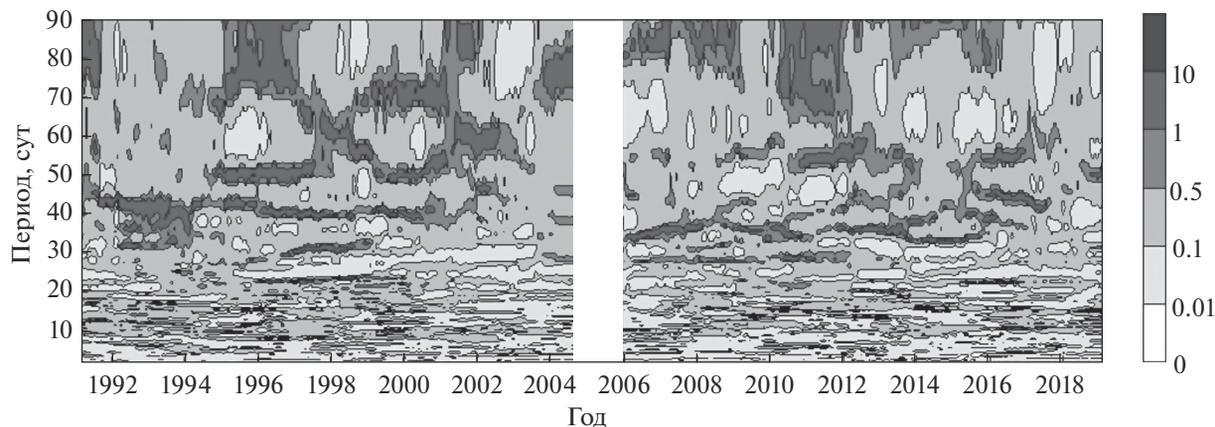


Рис. 4. Временная эволюция спектра мощности флуктуаций общего содержания NO_2 по результатам утренних измерений. Спектр рассчитан по скользящему двухлетнему интервалу. Единицы: 10^{30} (молекул см^{-2})² сут.

занных с внутренними и внешними факторами, которые могут влиять на содержание атмосферных примесей, использована описанная выше модель множественной линейной регрессии.

4.2.1. Линейные тренды NO_2 . На рис. 5а приведены годовые, месячные и сезонные оценки линейного тренда ОС NO_2 по результатам утренних и вечерних измерений. Значения тренда нормированы на многолетние среднегодовые, среднемесячные и среднесезонные значения ОС NO_2 соответственно. Тренд отрицателен и имеет значительную сезонную зависимость. Годовой тренд составляет около -3% за 10 лет. Наиболее сильный тренд, около -6% за 10 лет, отмечен в январе–марте, а самый слабый (около -2% за 10 лет по утренним данным и -1% за 10 лет и статистически незначимый по вечерним данным) — в июне–июле, когда стратосферное содержание NO_2 максимально. Приведенные на рис. 5 оценки тренда согласуются с оценками в [16], и видимые расхождения между ними вызваны разной нормировкой: в [16] все значения нормировались на одну и ту же величину — на среднесезонное содержание NO_2 .

Как уже отмечалось, тренды ОС NO_2 в разных регионах отличаются не только по величине, но и по знаку. Использование одномерных и двумерных фотохимических моделей не позволило дать объяснение наблюдаемым трендам ОС NO_2 [18, 39].

Долговременный тренд стратосферного содержания NO_2 как химически активной примеси может формироваться под действием нескольких факторов, к которым относятся долговременные изменения содержания газов-источников (N_2O , HNO_3), содержания озона и температуры [18]. При этом вклады каких-то факторов могут частично компенсировать друг друга. В зимних условиях важную роль могут играть динамические процес-

сы. Для объяснения наблюдаемых региональных трендов содержания NO_2 в стратосфере следует использовать трехмерные модели. Корректное описание долговременных изменений содержания NO_2 в стратосфере важно для уточнения оценок разрушения стратосферного озона под действием озоноразрушающих веществ [40].

Значения и сезонная зависимость линейного тренда содержания NO_2 в ПСА совершенно другие (рис. 5б). Доминирует увеличение содержания NO_2 . Годовая оценка трендов составляет около 15% за 10 лет утром и 20% за 10 лет вечером. Зимние, статистически значимые значения тренда достигают 30% за 10 лет утром и приближаются к 40% за 10 лет вечером. Летние оценки трендов статистически незначимы. Отметим, однако, большие значения июньской и июльской оценок утреннего тренда.

Привлекая данные реанализа ERA-Interim, мы выполнили анализ зависимости содержания NO_2 в ПСА на ЗНС от направления ветра на изобарической поверхности 975 гПа. Он показал, что при доминирующей юго-западной розе ветров загрязнение ПСА окислами азота в основном вызывается переносом с восточного (со стороны Москвы), юго-восточного и южного (со стороны Можайского и Минского шоссе) направлений. С учетом деградации промышленности в постсоветский период можно предположить, что вероятной причиной долговременного увеличения содержания NO_2 в ПСА служит усиление автомобильного движения в регионе. В связи с этим отметим, что в [41, 42] по спутниковым данным выявлено уменьшение содержания NO_2 в тропосфере над крупными городами и городскими агломерациями западной Европы.

На рис. 6а приведены вертикальные профили годовых оценок утренних и вечерних трендов кон-

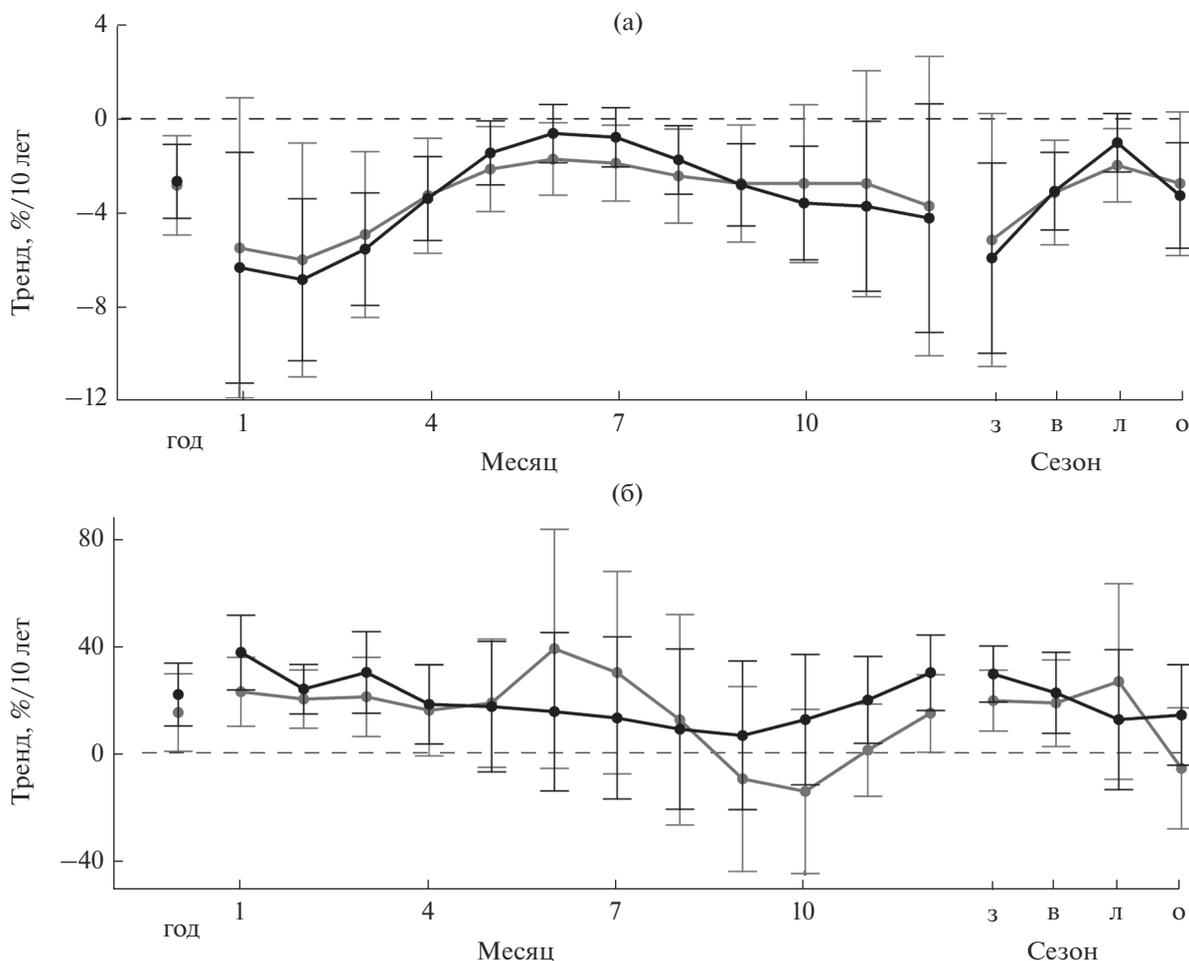


Рис. 5. Годовые (точки в левых частях рисунков), месячные (кривые в средних частях рисунков) и сезонные (кривые в правых частях рисунков) оценки линейного тренда общего содержания NO₂ (а) и содержания NO₂ в приземном слое атмосферы (б) по результатам утренних (серый цвет) и вечерних (черный цвет) измерений. Вертикальные отрезки – 95% доверительные интервалы.

центрации NO₂. Тренд отрицательный в слое высотного максимума NO₂ и выше, при этом величина тренда, выраженного в относительных единицах, нарастает с высотой до значений $-(12-17)\%$ за 10 лет. В стратосфере ниже высотного максимума NO₂ тренд мал и статистически незначим. В тропосфере выше ПСА утренний и вечерний тренды принципиально различаются. Утренний тренд отрицательный, а вечерний положительный с нарастанием величины тренда при уменьшении высоты и приближении к ПСА.

Высотно-сезонные распределения трендов, приведенные на рис. 7, предоставляют более детальную информацию о трендах концентрации NO₂ и позволяют дать интерпретацию их особенностей в тропосфере. Заметим, что значения трендов на рисунке даны в абсолютных единицах. Тренд в верхней стратосфере во все сезоны отрицательный. Утренний и вечерний тренды на стра-

тосферных высотах в летний сезон отрицательны выше уровня 25 км (включая уровень максимума NO₂) и положительны ниже его. По контрасту с летним сезоном, в конце зимы и весной отмечен отрицательный тренд NO₂ в нижней стратосфере.

Максимальные (по модулю) значения трендов выявлены летом в верхней и нижней окрестностях высотного максимума NO₂ и составляют около 8×10^7 и 10^8 молекул $\times \text{см}^{-3}$ за 10 лет утром и вечером соответственно. Подобный высотный ход тренда отражает долговременное понижение стратосферного слоя NO₂ летом.

Сезонные зависимости утреннего и вечернего трендов тропосферного содержания NO₂ различаются. В конце зимы и весной утренний тренд имеет отрицательные значения во всем слое тропосферы выше ПСА, образуя с нижней стратосферой единую область отрицательного тренда (рис. 7а) и контрастируя с положительным трендом в ПСА

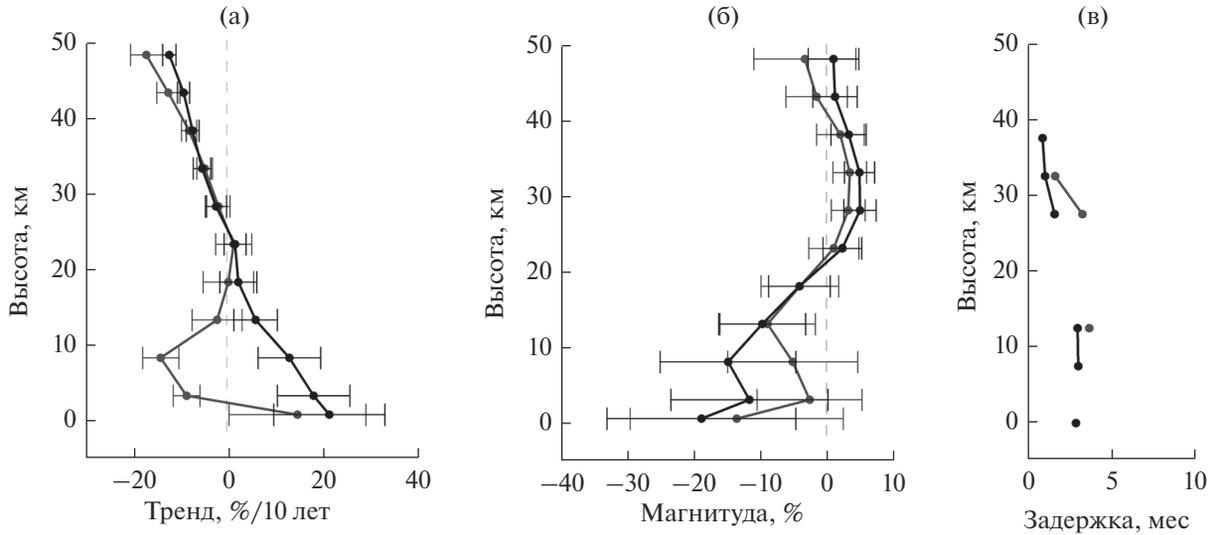


Рис. 6. Вертикальные профили годовых оценок тренда концентрации NO_2 (а), изменений концентрации NO_2 , обусловленных КДЦ (б), и задержки эффекта КДЦ в NO_2 относительно КДЦ в экваториальной стратосфере (в) по результатам утренних (серый цвет) и вечерних (черный цвет) измерений. Задержка приведена только для статистически значимого эффекта КДЦ.

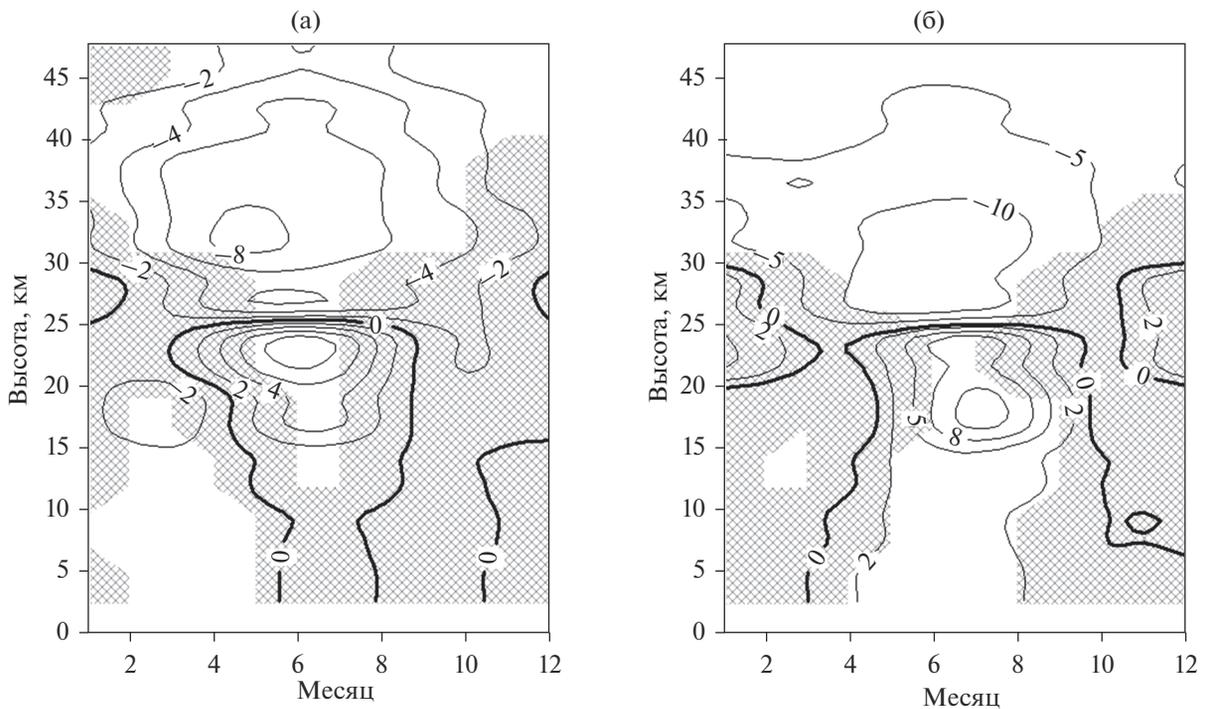


Рис. 7. Тренд концентрации NO_2 в зависимости от высоты и месяца по результатам утренних (а) и вечерних (б) измерений. Единицы: 10^7 молекул $\times \text{см}^{-3}/10$ лет. Области статистически значимого (95%) тренда не заштрихованы. Значения тренда в ПСА не приведены.

(рис. 5б). Это указывает на динамическую изолированность ПСА от вышележащей тропосферы в этот период года. Вечерний тренд тропосферного содержания NO_2 имеет положительные значения в конце весны и летом (рис. 7б). Вероятной причиной служит вертикальное (турбулентное, конвек-

тивное) перемешивание, приводящее к распространению окислов азота из загрязненного ПСА в вышележащие слои тропосферы. Подобный эффект не выявлен по утренним данным ввиду того, что пограничный слой атмосферы утром статически более устойчив, чем вечером.

4.2.2. Межгодовые и многолетние вариации NO₂. Для удобства представления результатов регрессионного анализа коэффициенты регрессии умножены на масштабные множители. Для эффектов САК и Ниньо-3.4 в качестве множителей выбраны среднеквадратичные отклонения соответствующих индексов. Для эффектов солнечного цикла и КДЦ взяты средние разности между максимумами и минимумами соответствующих колебаний (т.е. размах, или магнитуда, колебаний). Для аэрозольного эффекта в качестве множителя принято среднее за 1992 г. значение аэрозольной оптической толщи.

На рис. 6б в приведены вертикальные профили годовых оценок величины (магнитуды) и фазы эффектов КДЦ в концентрации NO₂ по данным утренних и вечерних измерений. Магнитуда рассчитывалась как квадратный корень из откликов на прямое и смещенное (ортогональное прямому) воздействия. Положительный знак магнитуды означает, что максимумы квазидвухлетних вариаций NO₂ следуют за максимумами скорости западного ветра, а минимумы вариаций NO₂ следуют за максимумами скорости восточного ветра (имеющей отрицательные значения в общепринятой системе координат) с задержкой, не превышающей полупериод КДЦ. Отрицательный знак магнитуды означает, что максимумы вариаций NO₂ следуют за максимумами скорости восточного ветра (отрицательные значения скорости), а минимумы вариаций NO₂ — за максимумами скорости западного ветра с задержкой, не превышающей полупериод КДЦ.

Как следует из рис. 6б, годовые оценки эффекта КДЦ в NO₂ статистически значимы в слое высотного максимума NO₂ в стратосфере и его верхней окрестности, в слое тропопаузы и в тропосфере. При этом квазидвухлетние колебания содержания NO₂ в слое тропопаузы и в тропосфере примерно противоположны по фазе колебаниям в стратосфере (с учетом близких значений задержки — см. рис. 6в). Магнитуда вариаций NO₂ в окрестности высотного максимума составляет около 5%, а в тропосфере она заметно больше (это справедливо только при исчислении в относительных единицах). Запаздывание вариаций NO₂ находится в пределах 3 мес.

Высотно-сезонные распределения эффекта КДЦ (рисунки не приводим) показывают наличие статистически значимых квазидвухлетних вариаций NO₂ во все сезоны в широком слое средней и верхней стратосферы. Их магнитуда может превышать 10%, а фаза зависит от сезона, претерпевая быстрые изменения в весенний период. Максимальные изменения концентрации NO₂ под влиянием КДЦ, выраженные в абсолютных единицах, отмечены летом в окрестности стратосфер-

ного максимума NO₂. Их величина в 2–2.5 раза больше десятилетних изменений в результате линейных трендов.

На рис. 8 приведены величина и фаза эффекта КДЦ в ОС NO₂ по вечерним данным. Серым и черным цветом показаны два варианта представления — с соблюдением требования неотрицательности фазовой задержки (в этом случае магнитуда может быть отрицательной) и без его соблюдения (магнитуда всегда положительна). Сезонный ход магнитуды и фазы указывает на различие зимне-весеннего и летнего режимов квазидвухлетних вариаций ОС NO₂ с переходом между ними в конце весны. Отметим, что сезонная зависимость фазы квазидвухлетних вариаций ОС NO₂ обсуждалась в [14]. Вероятно, определенную роль в этом играет меридиональная циркуляция Брюера–Добсона.

Согласно рис. 8а, величина эффекта КДЦ в ОС NO₂ (размах колебаний) составляет в конце зимы и начале весны около 10%. Квазидвухлетние вариации NO₂ в стратосфере и тропосфере в этот период проявляются примерно синхронно. В связи с этим отметим, что и тренд NO₂ в стратосфере и тропосфере в конце зимы и начале весны имеет один знак (рис. 7). Эффект КДЦ летом относительно невелик, а осенью он повышается. Летнее уменьшение эффекта в ОС вызвано тем, что вариации концентрации NO₂ в стратосфере выше примерно 20 км и вариации в нижележащем слое в летний сезон проявляются приблизительно в противофазе друг с другом. В такой особенности проявления КДЦ в стратосферном и тропосферном содержании NO₂ в летний период также можно увидеть аналогию с особенностью высотного распределения летнего тренда (рис. 7). Можно предположить, что в долговременных изменениях (трендах) и изменениях под влиянием КДЦ участвуют схожие механизмы, вероятно динамической природы.

Магнитуда эффекта солнечного цикла в ОС NO₂ приведена на рис. 9а. Статистически значимый эффект получен для февраля–марта. В этот период вариации ОС NO₂, связанные с солнечным циклом, приблизительно противофазны ему, то есть ОС NO₂ в максимумах солнечной активности в целом меньше, чем в минимумах. Высотно-сезонные распределения солнечного эффекта показывают, что изменения ОС NO₂ в этот период обусловлены изменениями содержания NO₂ в нижней и средней стратосфере.

Несмотря на недостаток достоверности (на уровне 95%) летнего отклика ОС NO₂ на солнечный цикл, мы все же отметим величину отклика в 2% и то, что он находится примерно в фазе с солнечным циклом, а также что, судя по высотно-се-

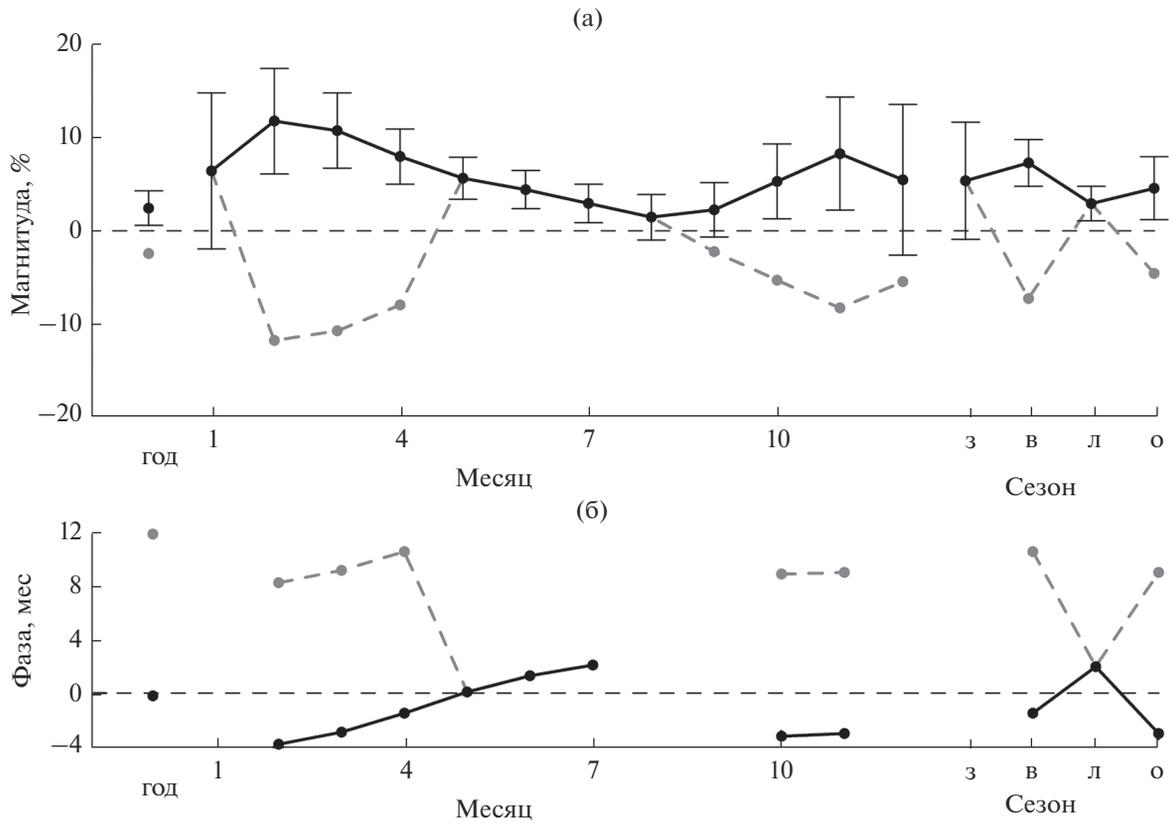


Рис. 8. Годовые, месячные и сезонные оценки величины (а) и фазы (б) изменений вечерних значений ОС NO₂ под влиянием экваториальной КДЦ. Значения фазы приведены только для статистически значимого эффекта. Цветовые различия объяснены в тексте.

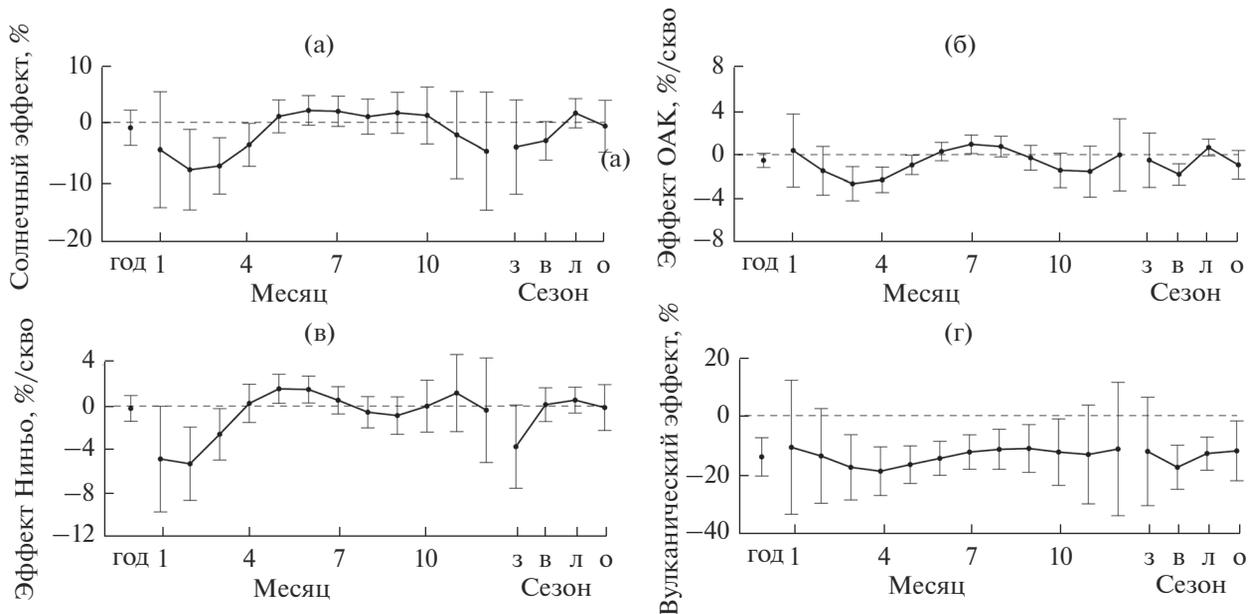


Рис. 9. Годовые, месячные и сезонные оценки влияния на вечерние значения ОС NO₂ 11-летнего солнечного цикла (а), Североатлантического колебания (б), температуры поверхности океана в области Ниньо-3.4 без задержки (в) и вулканического аэрозоля после извержения вулкана Пинатубо (г).

зонным распределениям, летний эффект заметен в нижней и верхней стратосфере.

Годовые оценки эффекта солнечного цикла по данным вечерних (рис. 9а) и утренних измерений статистически незначимы, хотя утренние данные дают большее (по модулю) значение годовой оценки. Ранее были получены совпадающие с ними по знаку (отрицательные), но существенно более высокие и статистически значимые годовые оценки [18, 19]. Расхождение связано, по-видимому, с тем, что в новых оценках дополнительно проявилось влияние последнего цикла солнечной активности, максимум которого в 2–2.5 меньше, чем максимумы двух предыдущих циклов. Отметим, что по расчетам на двумерной фотохимической модели получен слабый, около –2%, эффект солнечного цикла в ОС NO₂ [18].

Связь ОС NO₂ с САК проявляется весной (рис. 9б). Амплитуда вариаций NO₂ составляет около 2%. Изменения ОС NO₂ под влиянием САК обусловлены изменениями стратосферного содержания NO₂. Высокие значения индекса САК, отражающие усиление тропосферного зонального ветра в северной Атлантике, способствуют уменьшению ОС NO₂.

Физически связь стратосферной NO₂ с САК может осуществляться через связь между САК и стратосферным циркумполярным вихрем. Так, согласно [43], увеличение индекса САК сопровождается усилением вихря. ОС NO₂ севернее примерно 45° N зимой и в начале весны уменьшается с широтой [19, 44]. Сильный стратосферный вихрь препятствует меридиональному переносу тепла и стратосферных примесей и способствует поддержанию широтного градиента NO₂. Слабый стратосферный вихрь сопровождается более сильным переносом тепла и стратосферных примесей в направлении полюса, что должно способствовать увеличению стратосферного содержания NO₂ севернее 45° N. Согласно [45, 46], стратосферное содержание NO₂ на Звенигородской станции в конце зимы–начале весны при слабом, возмущенном вихре в целом больше, чем при сильном, устойчивом вихре. Отрицательный знак эффекта САК на рис. 9б согласуется с описанным механизмом влияния САК на ОС NO₂ в зимне-весенний период.

Статистическая связь ОС NO₂ с индексом Ниньо-3.4 отрицательная в январе–марте с амплитудой ~4% и положительная в мае–июне с амплитудой менее 2% (рис. 9в). Эти изменения обусловлены изменениями содержания NO₂ в средней и верхней стратосфере.

Известно, что ЭНЮК оказывает влияние на стратосферу тропических, средних и полярных широт [47]. Зимне-весенние события Эль-Ниньо (положительные аномалии индекса Ниньо-3.4) способствуют ослаблению стратосферного поляр-

ного вихря и внезапным стратосферным потеплениям (ВСП) [47, 48]. Однако связь событий Ла-Нинья (отрицательных аномалий индекса Ниньо-3.4) с усилением стратосферного вихря проявляется только в отсутствие ВСП [48, 49], которые могут происходить при этой фазе ЭНЮК. Таким образом, мы не можем объяснить зимне-весенний эффект ЭНЮК в ОС NO₂ на рис. 9в по той же схеме, что и эффект САК. Требуется дополнительный анализ, выходящий за рамки настоящей работы.

Для полноты картины межгодовых изменений ОС NO₂ мы приводим также рис. 9г с оценками уменьшения ОС NO₂ после извержения вулкана Пинатубо. Уменьшение вечерних значений ОС NO₂ составило около 15% относительно соответствующего своему времени значения. Максимальный вклад обусловлен уменьшением концентрации NO₂ в слое 20–25 км. Максимальное уменьшение в относительных единицах отмечено в нижней окрестности высоты 20 км.

Причиной уменьшения стратосферного содержания NO₂ после извержения вулкана Пинатубо служит уменьшение концентрации окислов азота в результате гетерогенного гидролиза азотного ангидрида N₂O₅ на поверхности аэрозольных частиц, образовавшихся из продуктов извержения [50, 51]. Согласно [52], вулканический аэрозоль на широте Звенигорода (~56° N) наблюдался в слое 15–25 км с максимальным объемом аэрозольных частиц в слое 16–18 км (см. рис. 14, 20, 23 в [52]). Выявленный нами эффект уменьшения стратосферного содержания NO₂ вполне согласуется с этими данными.

5. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Приведенные результаты позволили охарактеризовать изменчивость атмосферного содержания NO₂ в большом диапазоне временных масштабов от суточного масштаба до многолетнего. Суточный и годовой циклы составляют наиболее регулярные колебания NO₂. Межсуточные и внутрисезонные вариации NO₂ выражены в течение ограниченных временных интервалов

Вариации NO₂ межгодового и многолетнего масштаба можно частично связать с важными факторами изменчивости атмосферы, такими как квазидвухлетняя цикличность, Североатлантическое колебание, Эль-Ниньо-Южное колебание, 11-летний цикл солнечной активности, стратосферный вулканический аэрозоль. Эффекты КДЦ, ЭНЮК, САК и солнечного цикла в стратосферном содержании NO₂ наиболее отчетливо проявились в конце зимы и/или начале весны. Для этого же сезона получен наиболее значительный отрицательный тренд ОС NO₂, обусловленный уменьшением концентрации NO₂ в средней и верхней стра-

тосфере. Эта особенность указывает на важную роль циркуляционных механизмов в межгодовых и многолетних изменениях содержания NO_2 в этот период. В частности, изменения содержания NO_2 могут происходить в результате крупномасштабной эволюции стратосферного полярного вихря. Начало весны характеризуется финальным стратосферным потеплением, сопровождающимся ослаблением и разрушением вихря, и быстрым фотохимическим ростом стратосферного содержания NO_2 . Поэтому содержание NO_2 в этот период может быть особенно чувствительным к факторам, влияющим на стратосферный вихрь.

Влияние некоторых из рассмотренных факторов на содержание NO_2 также проявилось в летний сезон. При этом в соответствующих изменениях содержания NO_2 и особенно в летних трендах выявлены противоположные тенденции в верхней и нижней окрестностях высотного максимума NO_2 . Это указывает на вертикальные смещения высотного максимума NO_2 , вызванные, возможно, упорядоченными вертикальными движениями воздуха. В частности, отрицательный тренд NO_2 в средней и верхней стратосфере и положительный тренд в нижней стратосфере летом могли бы отражать ослабление восходящей ветви циркуляции Брюера–Добсона.

В приземном слое атмосферы отмечено значительное многолетнее нарастание содержания NO_2 , вызванное, вероятно, усилением автомобильного движения в мегаполисе. Вертикальное перемешивание в пограничном слое атмосферы в летний период способствует переносу окислов азота из загрязненного ПСА в более высокие слои. В результате вечерний тренд NO_2 в нижней тропосфере имеет летом положительный знак.

Полученные результаты имеют, вероятно, региональный характер. Выявленные закономерности изменений стратосферного содержания NO_2 под влиянием различных факторов указывают, прежде всего, на изменения под их действием крупномасштабной атмосферной циркуляции. Стратосферное содержание NO_2 (в составе других азотсодержащих примесей) служит чувствительным индикатором таких изменений, зачастую более чувствительным, чем озон [5, 14, 44–46, 53]. Ввиду того, что стратосферный слой NO_2 располагается выше слоя озона, вариации NO_2 могут давать информацию о циркуляционных процессах в более высоких слоях стратосферы.

NO_2 не играет заметной роли в радиационных процессах в атмосфере. Однако, благодаря ключевой роли окислов азота в фотохимическом балансе озона, вариации содержания NO_2 должны порождать обусловленные ими вариации содержания озона, который является важнейшей радиационно-активной примесью в атмосфере и может

влиять на стратосферную циркуляцию. Оценка модуляции за счет этого механизма изменений циркуляции, порождаемых КДЦ, САК, ЭНЮК, солнечной активностью и другими факторами, может быть сделана только с помощью численных моделей. Для полноценной интерпретации полученных в данной работе результатов также необходимо привлекать трехмерные численные модели.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-05-00274. Данные измерений общего содержания NO_2 и содержания NO_2 в приземном слое атмосферы архивированы NDACC. Данные об индексе солнечной активности $F10.7$ представлены для свободного доступа Национальным центром экологической информации NOAA (NOAA National Center for Environmental Information) и канадским Министерством природных ресурсов (Natural Resources Canada). Данные о зональной скорости экваториального стратосферного ветра подготовлены Свободным берлинским университетом (Freie Universität Berlin). Индекс Ниньо-3.4 представлен Лабораторией физических наук NOAA (NOAA Physical Science Laboratory). Данные об индексе САК представлены Климатическим отделом Университета Восточной Англии (Climatic Research Unit, University of East Anglia). Данные об аэрозольной оптической толщине подготовлены Годдардовским институтом космических исследований НАСА (NASA Goddard Institute for Space Studies).

Авторы благодарны рецензенту и члену редколлегии журнала за полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brasseur G.P., Solomon S.* Aeronomy of the middle atmosphere. Dordrecht, the Netherlands: Springer, 2005. 644 p.
2. *Pyle J., Shepherd Th., Bodeker G., Canciani P., Dameris M., Forster P., Gruzdev A., Müller R., Muthama N.J., Pitari G., Randel W.* Ozone and climate: A review of interconnections // Safeguarding the Ozone Layer and the Global Climate System. Issues Related to Hydrofluorocarbons and Perfluorocarbons. IPCC Special Report. IPCC, 2005. P. 83–132.
3. *Gradeel T.E., Crutzen J.P.* Atmospheric change. An Earth system perspective. NY: W.H. Freeman and Company, 1993. 446 p.
4. Atmospheric chemistry and global change / Eds *G.P. Brasseur, J.J. Orlando, G.S. Tyndall.* New York, NY: Oxford University Press, 1999. 688 p.
5. *Груздев А.Н., Кропоткина Е.П., Соломонов С.В., Елохов А.С.* Аномалии содержания озона и двуокиси азота в стратосфере над Московским регионом как проявление динамики стратосферного полярного вихря // Докл. АН. 2016. Т. 468. № 4. С. 451–455.
6. *Brewer A.W., McElroy C.T., Kerr J.J.* Nitrogen dioxide concentrations in the atmosphere // Nature. 1973. V. 246. P. 129–133.

7. *Noxon J.F.* Nitrogen dioxide in the stratosphere and troposphere measured by ground-based absorption spectroscopy // *Science*. 1975. V. 189. P. 547–549.
8. Кузнецов Г.И., Нугматуллина К.С. Определение содержания двуокиси азота в атмосфере оптическим методом // *Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана*. 1977. Т. 13. № 8. С. 896–899.
9. Боровский А.Н., Арабов А.Я., Голицын Г.С., Груздев А.Н., Еланский Н.Ф., Елохов А.С., Мохов И.И., Савиных В.В., Сеник И.А., Тимажев А.В. Вариации общего содержания диоксида азота в атмосфере на Северном Кавказе // *Метеорология и гидрология*. 2016. № 2. С. 29–44.
10. Елохов А.С., Груздев А.Н. Измерения общего содержания и вертикального распределения NO₂ на Звенигородской научной станции // *Изв. АН. Физика атмосферы и океана*. 2000. Т. 36. № 6. С. 831–846.
11. *Liley J.B., Johnston P.V., McKenzie R.L., Thomas A.J., Boyd I.S.* Stratospheric NO₂ variations from a long term series at Lauder, New Zealand // *J. Geophys. Res.* 2000. V. 105. № D9. P. 11633–11640.
12. *Zawodny J.M., McCormick M.P.* Stratospheric Aerosol and Gas Experiment-II measurements of the quasi-biennial oscillations in ozone and nitrogen dioxide // *J. Geophys. Res.* 1991. V. 96. № D5. P. 9371–9377.
13. Груздев А.Н. Квазидвухлетние вариации общего содержания NO₂ // *Докл. АН*. 2011. Т. 438. № 5. С. 678–682.
14. Агеева В.Ю., Груздев А.Н. Сезонные особенности квазидвухлетних вариаций стратосферного содержания NO₂ по результатам наземных измерений // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана*. 2017. Т. 53. № 1. С. 74–85.
15. *Cook P.A., Roscoe H.K.* Variability and trends in stratospheric NO₂ in Antarctic summer, and implications for stratospheric NO_y // *Atmos. Chem. Phys.* 2009. V. 9. P. 2601–3612.
16. Груздев А.Н. Учет автокорреляции в задаче линейной регрессии на примере анализа общего содержания NO₂ в атмосфере // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана*. 2019. Т. 55. № 1. С. 73–82.
17. *Hood L.L., Soukharev B.E.* Solar induced variations of odd nitrogen: Multiple regression analysis of UARS HALOE data // *Geophys. Res. Lett.* 2006. V. 33. L22805.
18. Груздев А.Н. Широтная зависимость вариаций стратосферного содержания NO₂ // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана*. 2008. Т. 44. № 3. С. 345–359.
19. *Gruzdev A.N.* Latitudinal structure of variations and trends in stratospheric NO₂ // *Internat. J. Remote Sensing*. 2009. V. 30. № 15. P. 4227–4246.
20. *Kyrölä E., Tamminen J., Sofieva V. et al.* GOMOS O₃, NO₂, and NO₃ observations in 2002–2008 // *Atmos. Chem. Phys.* 2010. V. 10. № 16. P. 7723–7738.
21. *Johnston P.V., McKenzie R.L., Keys J.G., Matthews W.A.* Observations of depleted stratospheric NO₂ following the Pinatubo volcanic eruption // *Geophys. Res. Lett.* 1992. V. 19. № 2. P. 211–213.
22. *Solomon S., Sanders R.W., Jakoubek R.O., Arpag K.H., Stephens S.L., Keys J.G., Garcia R.R.* Visible and near-ultraviolet spectroscopy at McMurdo Station, Antarctica. 10. Reductions of stratospheric NO₂ due to Pinatubo aerosols 1994 // *J. Geophys. Res. D*. 1994. V. 99. № 2. P. 3509–3516.
23. *Van Roozendaal M., Hermans C., De Mazière M., Simon P.C.* Stratospheric NO₂ observations at the Jungfraujoch Station between June 1990 and May 1992 // *Geophys. Res. Lett.* 1994. V. 21. № 13. P. 1383–1386.
24. *Elokhov A.S., Gruzdev A.N.* Estimation of tropospheric and stratospheric NO₂ from spectrometric measurements of column NO₂ abundances // *Proc. SPIE*. 1995. V. 2506. P. 444–454.
25. *Elokhov A.S., Gruzdev A.N.* Measurements of column contents and vertical distribution of NO₂ at Zvenigorod Scientific Station // *Proc. SPIE*. 1998. V. 3583. P. 547–554.
26. Груздев А.Н. Оценка эффектов извержения вулкана Пинатубо в стратосферном содержании O₃ и NO₂ с учетом вариаций уровня солнечной активности // *Оптика атмосферы и океана*. 2014. Т. 27. № 6. С. 506–514.
27. *Randel W.J., Wu F., Russell J.M., Waters J.* Space-time patterns of trends in stratospheric constituents derived from UARS measurements // *J. Geophys. Res.* 1999. V. 104. № D3. P. 3711–3727.
28. *Hendrick F., Mahieu E., Bodeker G.E. et al.* Analysis of stratospheric NO₂ trends above Jungfraujoch using ground-based UV-visible, FTIR, and satellite nadir observations // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12. P. 8851–8864.
29. *Yela M., Gil-Ojeda M., Navarro-Comas M. et al.* Hemispheric asymmetry in stratospheric NO₂ trends // *Atmos. Chem. Phys.* 2017. V. 17. P. 13373–13389.
30. *Gruzdev A.N., Elokhov A.S.* Validation of Ozone Monitoring Instrument NO₂ measurements using ground based NO₂ measurements at Zvenigorod, Russia // *Internat. J. Remote Sensing*. 2010. V. 31. № 2. P. 497–511.
31. *Gruzdev A.N., Elokhov A.S.* Variability of stratospheric and tropospheric nitrogen dioxide observed by visible spectrophotometer at Zvenigorod, Russia // *Internat. J. Remote Sensing*. 2011. V. 32. № 11. P. 3115–3127.
32. Груздев А.Н., Елохов А.С. Валидация результатов измерений содержания NO₂ в вертикальном столбе атмосферы с помощью прибора OMI с борта спутника EOS–Aura по результатам наземных измерений на Звенигородской научной станции // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана*. 2009. Т. 45. № 4. С. 477–488.
33. Груздев А.Н., Елохов А.С. Новые результаты валидации данных измерений содержания NO₂ с помощью прибора OMI на основе данных измерений на Звенигородской научной станции // *Исслед. Земли из космоса*. 2013. № 1. С. 16–27.
34. *Kay S.M., Marple S.L.* Spectrum analysis – A modern perspective // *Proc. IEEE*. 1981. V. 69. № 11. P. 1380–1419.
35. Груздев А.Н. Оценка влияния 11-летнего цикла солнечной активности на содержание озона в стратосфере // *Геомагн. аэрон.* 2014. Т. 54. № 5. С. 678–684.
36. *Bodeker G.E., Boyd I.S., Matthews W.A.* Trends and variability in vertical ozone and temperature profiles measured by ozonesondes at Lauder, New Zealand:

- 1986–1996 // *J. Geophys. Res.* 1998. V. 103. № D22. P. 28661–28681.
37. *Harris N.R.P., Hassler B., Tummon F. et al.* Past changes in the vertical distribution of ozone – Part 3: Analysis and interpretation of trends // *Atmos. Chem. Phys.* 2015. V. 15. P. 9965–9982.
38. *Gruzdev A.N.* Accounting for long-term serial correlation in a linear regression problem // *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 2019. V. 231. 012020. P. 1–10. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/231/1/012020> <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/231/1/012020/meta>
39. *McLinden C.A., Olsen S.C., Prather M.J., Liley J.B.* Understanding trends in stratospheric NO_y and NO₂ // *J. Geophys. Res.* V. 106. № D21. P. 27787–27793.
40. *Груздев А.Н.* Чувствительность стратосферного озона к долговременным изменениям содержания двуокиси азота и соляной кислоты // *Докл. АН.* 2009. Т. 427. № 3. С. 384–387.
41. *Hilboll A., Richter A., Burrows J.P.* Long-term changes of tropospheric NO₂ over megacities derived from multiple satellite instruments // *Atmos. Chem. Phys.* 2013. V. 13. P. 4145–4169.
42. *Schneider P., Lahoza W.A., van der A.R.* Recent satellite-based trends of tropospheric nitrogen dioxide over large urban agglomerations worldwide // *Atmos. Chem. Phys.* 2015. V. 15. P. 1205–1220.
43. *Ambaum M.H.P., Hoskins B.J.* The NAO troposphere–stratosphere connection // *J. Climate.* 2002. V. 15. P. 19679–1978.
44. *Noxon J.F.* Stratospheric NO₂. 2. Global behavior // *J. Geophys. Res.* V. 84. № C8. P. 5067–5076.
45. *Груздев А.Н., Кропоткина Е.П., Соломонов С.В., Елохов А.С.* Зимне-весенние аномалии содержания O₃ и NO₂ в стратосфере над московским регионом в 2010 и 2011 гг. // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана.* 2017. Т. 53. № 2. С. 223–231.
46. *Агеева В.Ю., Груздев А.Н., Елохов А.С., Мохов И.И., Зуева Н.Е.* Внезапные стратосферные потепления: статистические характеристики и влияние на общее содержание NO₂ и O₃ // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана.* 2017. Т. 53. № 5. С. 545–555.
47. *Domeisen D.V., Garfinkel C.I., Butler A.H.* The teleconnection of El Niño Southern Oscillation to the stratosphere // *Rev. Geophys.* 2019. V. 57. P. 5–47.
48. *Song K., Son S.-W.* Revisiting the ENSO–SSW relationship // *J. Climate.* 2018. V. 31. P. 2133–2143.
49. *Iza M., Calvo N., Manzini E.* The stratospheric pathway of La Niña // *J. Climate.* 2016. V. 29. P. 8899–8914.
50. *Rinsland C.P., Gunson M.R., Abrams M.C., Lowes L.L., Zander R., Mahieu E., Goldman A., Ko M.K.W., Rodriguez J.M., Sze N.D.* Heterogeneous conversion of N₂O₅ to HNO₃ in the post-Mount Pinatubo eruption stratosphere // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. № D4. P. 8213–8219.
51. *Koike M., Jones N.B., Matthews W.A., Johnston P.V., McKenzie R.L., Kinnison D., Rodriguez J.* Impact of Pinatubo aerosols on the partitioning between NO₂ and HNO₃ // *Geophys. Res. Lett.* 1994. V. 21. № 7. P. 597–600.
52. *Bauman J.J., Russell P.B., Geller M.A., Hamill P.* A stratospheric aerosol climatology from SAGE II and CLAES measurements: 2. Results and comparison, 1984–1999 // *J. Geophys. Res.* V. 108. № D13. 4383,
53. *Груздев А.Н., Агеева В.Ю., Елохов А.С.* Изменения вертикального распределения и общего содержания NO₂ под действием внезапных стратосферных потеплений // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана.* 2018. Т. 54. № 4. С. 417–427.

Changes in the Column Content and Vertical Distribution of NO₂ Based on Results of 30-year Measurements at the Zvenigorod Scientific Station of the A.M. Obukhov Institute of Atmospheric Physics, Russian Academy of Sciences

A. N. Gruzdev¹, * and A. S. Elokhov¹

¹*Obukhov Institute of Atmospheric Physics, Pyzhevsky per., 3, Moscow, 119017 Russia*

*e-mail: a.n.gruzdev@mail.ru

Results of analysis of variations and linear trends in the column content and vertical distribution of NO₂ are presented based on 30-year spectrometric measurements at Zvenigorod Scientific Station A.M. Obukhov Institute of Atmospheric Physics, located in the west Moscow region. In particular, we derive seasonally-dependent estimates of NO₂ trends and relationships of NO₂ with the quasi-biennial oscillation, the North Atlantic Oscillation, the El Niño–Southern Oscillation, and the 11-year cycle of solar activity.

Keywords: NO₂, variability, spectrometric measurements, trend, variations